

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.86.681:538.975

**МИКРОСТРУКТУРА СЛОЕВ И ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ
ДИФфуЗИОННЫХ ОБЛАСТЕЙ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛИЗАЦИИ
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ GaAs****В.В. Арбенина^{1,*}, доцент, А.С. Кашуба², ведущий инженер-технолог,****Е.В. Пермикина², ведущий инженер**¹*кафедра Материаловедения и технологии функциональных материалов и структур**МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*²*ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия***Автор для переписки, e-mail: arbenina@mitht.ru*

Исследован процесс формирования микроструктуры слоев металлизации и выполнены расчеты размеров диффузионных областей на межфазных границах металл(M)/GaAs и M/M. Полученные данные позволяют целенаправленно корректировать режимы нанесения слоев и отжига структур с целью получения различных систем металлизации с малыми внутренними напряжениями.

Ключевые слова: металлизация, межфазные границы, микроструктура, поликристаллические слои, диффузия.

Введение

Одной из важнейших проблем, которая стоит перед производителями приборов на основе GaAs, является создание низкоомных омических контактов к эпитаксиальным гетероструктурам. Это обусловлено сокращением размеров полупроводниковых приборов и, как следствие, все возрастающими требованиями к внутрисхемной коммутации и омическим контактам, обеспечивающим соединение полупроводниковой структуры с металлическими токопроводящими элементами приборов, к их термической стабильности и сроку службы.

Практически невозможно найти металл, отвечающий всем электрическим, конструктивным и технологическим требованиям идеального контакта. Как правило, в современных технологиях изготовления полупроводниковых приборов применяется многослойная металлизация, причем каждый из слоев выполняет определенную функцию. Помимо правильного выбора контактирующих металлов, большую роль играет выбор соотношения толщин слоев металлизации, а также методов и режимов нанесения слоев с целью получения контакта с малой величиной контактного сопротивления. Применение многослойной металлизации в условиях усложнения технологии обеспечивает возможность получения более высокой воспроизводимости свойств контактов. Минимальное контактное сопротивление достигается при высоком содержании примеси в подконтактном слое полупроводника (сильно легированный GaAs *p*- или *n*-типа проводимости). Термообработка, проведенная после нанесения контактов (так называемое «вжигание контактов»), способствует уменьшению контактного сопротивления еще на ~30%.

Металлизация выполняется уже после того, как сформирована гетероструктура на основе

GaAs, уязвимая для высоких температур, внешних физических полей, пучков высокоэнергетических частиц и других воздействий. Поэтому все процессы создания и локального удаления металлизации в технологическом цикле необходимо проводить в условиях, не влияющих на гетероструктуру отрицательно. По этим причинам ионное травление для снятия слоя металлизации (например, при формировании меза-структуры) является нежелательным. Выполняя функции профилирования поверхности, ионное травление ухудшает характеристики полупроводниковой структуры, способствует развитию в ней упругих напряжений, что в дальнейшем может приводить к деградации параметров приборов. Альтернативой ионному может явиться жидкостное травление, которое оказывает более щадящее воздействие на гетероструктуру на основе GaAs.

Цель настоящей работы – выявить особенности процесса формирования микроструктуры слоев металлизации и выполнить расчеты размеров диффузионных областей на межфазных границах Au(Ti,Pt)/GaAs и Au(Pt)/Ti(Pt) в условиях жидкостного травления.

Методическая часть

Слои Au (толщиной до 400 нм), основное требование к которым – высокая проводимость, наносили методом термовакuumного испарения (ТВИ), который остается наиболее распространенным, универсальным и технологичным в производстве полупроводниковых приборов. Режим нанесения: температура источника и подложки 1355±30 К и 500±25 К, соответственно, расстояние между источником и подложкой – 6 см, время напыления – 300 с. При послойном травлении снимали слои толщиной 10 – 15 нм и проводили исследование морфологии поверхности. Золото имеет низкое удельное сопротивление, большую электропроводимость

и обеспечивает надежный контакт с внешними выводами полупроводникового прибора.

Слои Ti и Pt (толщиной до 100 нм) наносили ионно-плазменным методом – магнетронным распылением (МР) в атмосфере аргона (остаточное давление ~ 1 Па, мощность нагревателя 400 Вт, расстояние между мишенью и подложкой 20 см, температура подложки 473–503 К, время напыления – 300 с). Ti выполняет роль адгезионного слоя: обладает хорошей адгезией к GaAs, имеет малую растворимость и низкую диффузионную подвижность в GaAs и не образует с ним соединений. Слой Pt – буферный: препятствует взаимной диффузии атомов металлов между верхним и нижним слоями, приводящей к ухудшению механической прочности и изменению сопротивления контакта, предотвращает образование интерметаллических соединений. Одновременно это и адгезионный слой, обеспечивающий высокую прочность сцепления многослойной металлизации с контактным слоем и при этом обладающий хорошей проводимостью.

При селективном травлении использовали травильные растворы, в состав которых, помимо неорганических кислот, входили органические спирты – комплексообразователи. Состав селективного травильного раствора подбирали конкретно для каждого слоя, в частности, для Au использовали травильный раствор состава: $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{глицерин}$ [1].

Исследование морфологии поверхности слоев выполняли на сканирующем электронном микроскопе JSM-T220A (рабочее напряжение

10 кВ, увеличение $\times 500$). Изображение получали в режиме вторичной электронной эмиссии, что позволяло зарегистрировать как композиционный, так и топографический контрасты. Визуализации поликристаллической структуры слоя способствовало различие коэффициентов вторичной электронной эмиссии и отражения электронов в кристаллических зернах с различной ориентацией кристаллографических осей к поверхности наблюдения.

Для анализа процессов, протекающих на межфазных границах, выполняли расчеты концентрационных профилей металлов в слоях GaAs и оценку протяженности диффузионных областей, возникающих в области границ Au(Pt)/Ti(Pt). Расчеты проводили с учетом температурно-временных графиков процессов осаждения (ТВИ и МР) и отжига структур импульсной лампой. Температуру подложки при осаждении принимали в расчетах равной 523 К, а температуру импульсного отжига – 723 К, причем в расчете учитывали только время, в течение которого структура во время отжига находилась при температуре выше 573 К (330 с).

Коэффициенты самодиффузии рассчитывали по параметрам диффузии, приведенным в [2 – 4]. Коэффициенты гетеродиффузии и граничной диффузии для расчетов определяли, исходя из следующих соображений: для большинства металлов скорость гетеродиффузии на 10 – 15% превышает скорость самодиффузии, энергия активации граничной диффузии составляет ~0,7 от энергии активации объемной диффузии (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты диффузии, использованные в расчетах диффузионных процессов

Слой металлизации	Коэффициенты диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$		
	самодиффузии	гетеродиффузии	граничной диффузии
Au - осаждение	$4 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-14}$
Au - импульсный отжиг	$2 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Ti - осаждение	$4 \cdot 10^{-20}$	$5 \cdot 10^{-20}$	$3 \cdot 10^{-15}$
Ti - импульсный отжиг	$1 \cdot 10^{-16}$	$0,9 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-13}$
Pt - осаждение	$1 \cdot 10^{-29}$	$2 \cdot 10^{-29}$	$5 \cdot 10^{-21}$
Pt - импульсный отжиг	$1 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{-15}$

Диффузионный путь в процессе объемной диффузии рассчитывали по простому соотношению, справедливому для одномерной диффузии. В случае протекания граничной диффузии использовали уравнение, полученное на основе модели Фишера:

$$X_{\text{диф}} = [(\delta D_{\text{гран}} \sqrt{\pi \tau}) / (2 \sqrt{D_{\text{об}}})]^{1/2},$$

где $D_{\text{гран}}$, $D_{\text{об}}$ – коэффициенты граничной и объемной диффузии, соответственно, τ – время диффузии, δ – толщина границ зерен в поликристаллическом слое. Принято типичное для металлических систем значение $\delta = 1$ нм.

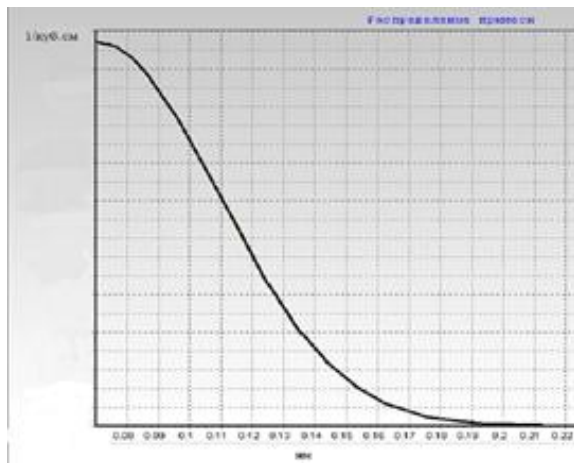
Результаты и их обсуждение

Установлено, что слои Au на GaAs имеют поликристаллическую структуру, характеризу-

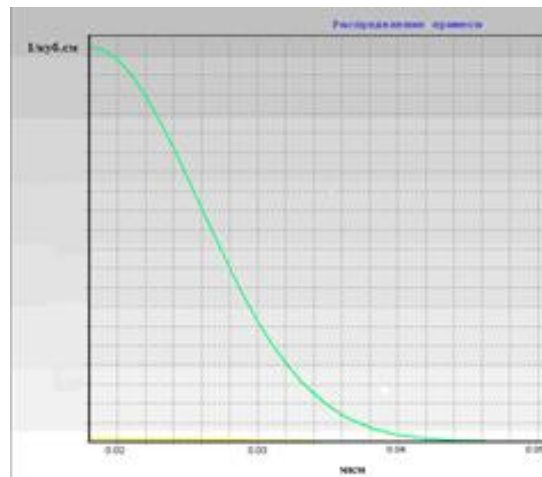
ющуюся большим разбросом в размерах соседних кристаллических зерен, причем зерна являются преимущественно неравноосными. Между крупными зернами ($\sim 2 \div 3,5 \cdot 10^{-4}$ мм²) расположено большое количество мелких зерен различного размера. Структура слоя характеризуется большой степенью неравновесности, при изменении внешних условий проявляется тенденция к разрастанию более крупных зерен за счет мелких [4].

Кратковременный импульсный отжиг в интервале температур 573–773 К с целью уменьшения контактного сопротивления приводит к увеличению размеров зерен в слоях Au, осажденных на GaAs. Быстрое разрастание зе-

рен, стимулом которого является уменьшение свободной энергии системы, можно объяснить высокими скоростями миграции атомов Au в неравновесных слоях в процессе отжига. Кроме того, вблизи фазовой границы Au/GaAs в ряде образцов наблюдается картина «островкового» роста, что возможно при неконтролируемом снижении температуры подложки в начальной стадии процесса напыления до температуры ниже 475 К. Механическая деформация или нагрев во время работы прибора могут вызывать протекание рекристаллизационных процессов в области границы Au/GaAs и ухудшение характеристик контакта.



а



б

Рис. 1. Расчетные концентрационные профили Au в монокристаллической пластине GaAs при осаждении (а) и импульсном отжиге (б).

Качество слоев при МР выше, чем при ТВИ, но микроструктура слоев остается поликристаллической.

Несмотря на то, что условия сопряжения кристаллических решеток в плоскости границы раздела Pt/GaAs (ГЦК/сфалерит) отличаются от условий на границе Ti/GaAs (тетрагональная решетка низкотемпературной модификации титана α -Ti / сфалерит), при одинаковых режимах МР различия в микроструктуре слоев платины и титана на GaAs не выявлено. Таким образом, в исследованном интервале скоростей осаждения (5–15 нм/с) управляющего влияния структуры GaAs на структуру осаждаемых слоев не обнаружено.

Протяженность диффузионных областей у межфазных границ при осаждении пренебрежимо мала, но при импульсном отжиге структуры Ti/GaAs она увеличивается до ~3 нм.

Слои Au напыляли на слои Pt и Ti методом ТВИ при стандартных режимах, слои Pt и Ti формировали методом МР. В системе Au/Ti слои золота имеют поликристаллическую структуру, зерна равноосные, однако характеризуются большим разбросом в размерах. Кратковременный импульсный отжиг в интервале температур 573 – 773 К также приводит к уве-

Слои по толщине достаточно однородные (разброс не превышает 5%). Наблюдается малое количество крупных дефектов неизвестной природы.

На рис. 1 представлены расчетные концентрационные профили Au в монокристаллической пластине GaAs при осаждении и импульсном отжиге. Расчет показывает, что при осаждении размер диффузионной области Au в GaAs не превышает 0,2 нм, но увеличивается до 45 нм при отжиге. При этом следует учесть, что подконтактный слой GaAs сильно легирован ($\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

личению размеров зерен в слоях Au, осажденных на Ti. Установлена температурная зависимость динамики роста зерен в системе Au/Ti при отжиге: поперечный размер зерен в образцах, отожженных при 573 К, составляет 18–23 мкм, а при 723 К – 30–35 мкм.

Крупнозернистая структура слоев Au уменьшает разрешающую способность операций локального жидкостного травления из-за возникающей по границам зерен анизотропии скорости травления. При изучении кинетики травления в системе Au/Ti выявлено резкое (примерно на порядок) увеличение эффективной скорости травления золота в отожженных образцах по сравнению с неотожженными. В отожженных образцах уже через 1,5–2 мин травления появляются области полного удаления золота больших размеров, ярко выражена анизотропия скорости травления различных участков структур, наблюдается большой разброс скоростей травления на образцах, отожженных при разных температурах. Вблизи границы Au/Ti наблюдается большое количество включений второй фазы. Если учесть, что при установленных режимах напыления воспроизводимость толщины осажденных слоев Au составляет не более 5%, наблюдаемую картину

можно объяснить протеканием «реактивной» диффузии. Последняя определяется характером фазовых равновесий в системе Au–Ti [5].

Благодаря высоким скоростям гетеродиффузии, фронт диффузии смещается достаточно далеко от межфазной границы, особенно глубоко Au проникает в Ti по межзеренным границам (до ~50 нм). Согласно диаграмме состояния системы Au–Ti, в слоях золота возможно образование соединений $TiAu_6$, $TiAu_2$, в слоях титана можно ожидать образование соединений Ti_3Au . Из-за малой толщины слоев металлизации, вероятнее всего, в результате диффузии можно ожидать не формирования слоя промежуточного состава, а образование включений второй фазы, возникающих гетерогенно на различных концентраторах напряжений, что и наблюдается экспериментально. Исследование морфологии сколов указывает на возникновение граничной диффузии. Экспериментальные данные по оценке глубины залегания обогащенных титаном слоев (~100 нм) хорошо согласуются с расчетом протяженности диффузионных клиньев в слоях Au (~120 нм).

Pt и Au имеют изоморфные кристаллические решетки (ГЦК), в результате граница Au/Pt более совершенна, чем граница Au/GaAs (ГЦК/сфалерит), причем колебания температуры подложки оказывают меньшее воздействие на формирование слоя золота. Протяжен-

ность области твердого раствора у межфазной границы Au/Pt в случае значительного вклада граничной диффузии может быть велика (до 10 – 12 нм при осаждении, и до ~50 – 60 нм при отжиге), но это отрицательно не сказывается на процессе травления в силу близости физико-химических характеристик контактирующих металлов и характера диаграммы состояния (в системе Au – Pt как уже отмечалось выше, образуется непрерывный ряд твердых растворов [5]).

Выполнено моделирование зависимости механических напряжений в слоях металлизации от размеров зерен и скорости осаждения. Расчет механических напряжений выполняли на основе обработки данных для различных систем металл/полупроводник, осажденных методом ТВИ (пакет Origin 6.0) (рис. 2). Полученные зависимости демонстрирует достаточно высокую степень корреляции структурных и механических характеристик слоев. Экспериментально возможен более сложный характер зависимости механических напряжений от скорости осаждения, связанный с тем, что повышение температуры нагревателя для увеличения скорости испарения в свою очередь вызывает изменение температуры подложки, а следовательно, скорости конденсации и условий формирования микроструктуры слоя. Наличие примесного фона и влияние других технологических факторов может усложнять картину.

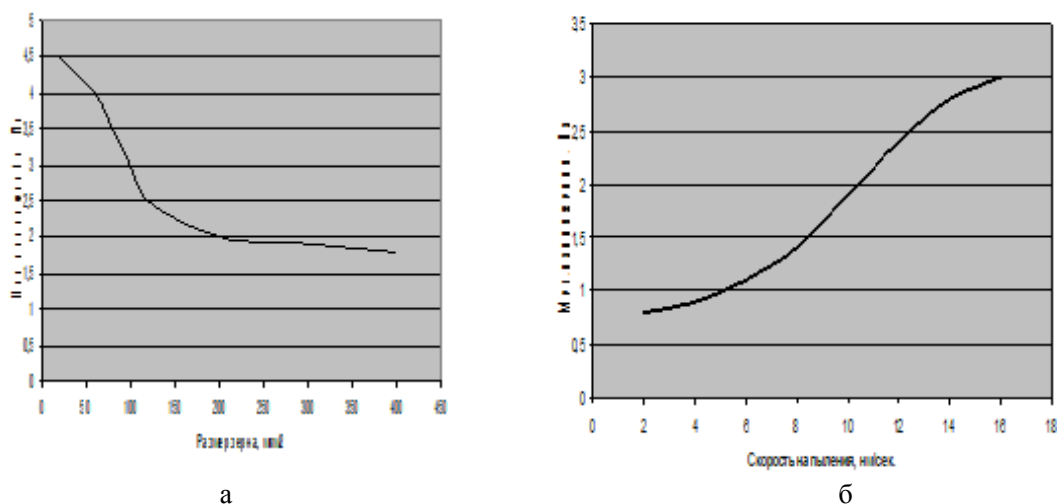


Рис. 2. Зависимость механических напряжений в слоях металлизации от размеров зерен (а) и скорости осаждения (б).

На межфазной границе Pt/Ti качество слоев выше, чем на других границах М/М, структура слоев поликристаллическая с большими, но близкими по размерам, зернами. В исследованном интервале скоростей осаждения (5–15 нм/с) нивелируется влияние структуры нижележащего слоя на структуру осаждаемого слоя. Протяженность диффузионных областей на границе Pt/Ti при незначительном вкладе граничной диффузии мала, но возможность протекания «реактивной» диффузии при продвиже-

нии фронта диффузии будет затруднять процесс жидкостного травления слоев металлизации [5].

На образцах некоторых партий в слоях Ti выявлялись ямки травления эллиптической формы, располагающиеся в слое ориентированно и указывающие на образование специфических дефектов структуры. Это могут быть игольчатые включения, характерные для структуры титана, если в нем присутствует примесь азота, попадание которого в слой возможно при МР.

Для эффективного использования метода химического травления можно заменить слой Ti на слой молибдена или ванадия, которые имеют большую проводимость, отличаются высокой стабильностью, хорошей адгезией к GaAs и легче поддаются химическому травлению.

Заключение

Процесс формирования микроструктуры сопровождается развитием в слоях внутренних напряжений и определяет впоследствии такие характеристики, как контактное сопротивление, электропроводимость, адгезионные свойства, влияет на скорость процессов диффузии, про-

текающих в слоях полупроводника. Используя полученные результаты, можно целенаправленно корректировать режимы осаждения и отжига гетероструктур на основе GaAs с различными системами металлизации с целью получения металлических слоев с малыми внутренними напряжениями.

При введении этапа химического травления слоев металлизации в технологический маршрут изготовления полупроводниковых приборов для создания одинаковых и контролируемых условий травления требуется однородность микроструктуры металлических слоев, процесс формирования которой можно прогнозировать.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арбенина В.В., Мармалюк А.А., Арбенин Д.Е., Будкин И.В., Говорков О.И. Травление смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ + глицерин слоев металлизации на гетероструктурах GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1418–1424.
2. Стрельченко С.С., Лебедев В.В. Соединения A^3B^5 : справочник. М.: Металлургия, 1984. 144 с.
3. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 247 с.
4. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 223 с.
5. Харсен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2-х т. М.: Металлургия, 1962. Т. 1. 608 с.

ESTIMATION OF DIFFUSION BEHAVIOUR OF METALS USED FOR THE CREATION OF MULTILAYERED CONTACTS TO HETEROSTRUCTURES BASED ON GaAs

V.V. Arbenina^{1,*}, A.S. Kashuba², E.V. Permikina²

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

² «RD&P Center «Orion», Moscow, 111123 Russia

* Corresponding author e-mail: arbenina@mitht.ru

The formation of the microstructure of metallization layers was investigated, and the calculations of the size of diffusion areas on the interphase boundaries in systems metal (Au, Ti, Pt)/GaAs and metal / metal was executed. The formation of the microstructure is accompanied by development in layers of internal stress. Internal stress in many respects determines the electrical and mechanical characteristics of the metallization layers and the influence of diffusion processes on the rate. Using the obtained results it is possible to choose purposefully the modes of drawing of metal layers and annealing structures in order to obtain systems of metallization with small internal stress and high level conductivity.

Keywords: metallization, interphase boundaries, microstructure, polycrystalline layers, diffusion.